

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 33 00 865 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:  
**C 25 B 1/00**  
C 25 B 11/12

⑳ Aktenzeichen: P 33 00 865.5  
㉑ Anmeldetag: 13. 1. 83  
㉒ Offenlegungstag: 21. 7. 83

DE 3300865 A 1

㉓ Innere Priorität: 16.01.82 DE 32011911

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:

Puettter, Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt,  
DE; Roos, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 6702 Bad  
Duerkheim, DE

Benutzung

⑤④ Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Ti(III)-chlorid-Lösungen

Wäßrige Titan(III)-chloridlösungen werden durch kathodi-  
sche Reduktion von Titan(IV)-chloridlösungen in Zellen, in  
denen Katholyt und Anolyt voneinander getrennt sind, herge-  
stellt. Als Kathoden setzt man Graphitelektroden ein, deren  
Oberfläche mit Boriden, Siliziden, Carbiden, Nitriden und/oder  
Oxiden des Titans, Wolframs, Zirkoniums, Tantals, Niobs und/  
oder Hafniums beschichtet sind. (33 00 865)

DE 3300865 A 1

13.01.82

3300865

JASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/33685

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Titan(III)-  
-chlorid-Lösungen durch kathodische Reduktion von  
Titan(IV)-chlorid-Lösungen in Zellen in denen Ano-  
lyt und Katholyt voneinander getrennt sind, dadurch  
gekennzeichnet, daß man als Kathoden Graphitelektro-  
den einsetzt, deren Oberfläche mit Boriden, Silizi-  
den, Carbiden, Nitriden und/oder Oxiden des Titans,  
Wolframs, Zirkoniums, Tantals, Niobs und/oder Hafniums  
beschichtet sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schichtdicken 10 bis 40 µm betragen.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der wäßrige Katholyt 0,5 bis 37 Gew.%  
HCl und 0,5 bis 45 Gew.%  $TiCl_4$  enthält und daß der  
salzsaure Anolyt ebenfalls  $TiCl_4$  enthält, wobei das  
Verhältnis der Molaritäten an  $TiCl_4$  im Anolyten und  
Katholyten 1:1,7 bis 1,7:1 beträgt.

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Ti(III)-chlorid-Lösungen

---

5 Nachdem in neuerer Zeit Titan(III)-Verbindungen, insbesondere Titan(III)-chlorid, verstärkt als Reduktionsmittel für verschiedene organische Verbindungen interessant geworden sind (Synthesis, 1979, 1-20), ist das Bedürfnis entstanden, Titan(III)-salzlösungen auf einfache und wirtschaftliche Weise herzustellen und die bei den  
10 verschiedenen Reduktionsprozessen anfallenden Lösungen, die Titan in vierwertiger Form enthalten, zu Titan-(III)-salzlösungen zu regenerieren und in den Reduktionsprozeß zurückzuführen.

15 Als nachteilig erweist sich die geringe Löslichkeit, die Hydrolyseempfindlichkeit der Titansalzlösungen sowie die geringe Lagerstabilität der reduzierten Form ( $Ti^{3+}$ ) - beispielsweise - wenn Sulfat das Gegenion darstellt. Am wenigsten problematisch sind Titanchloridlösungen in  
20 wäßriger Salzsäure. Abgesehen davon, daß sich hier für technische Zwecke ausreichend hohe Titansalzkonzentrationen herstellen lassen, kann die Hydrolyse zu  $TiO_2$  in einem weiten Konzentrations- und Temperaturbereich unterdrückt werden. Außerdem ist bekannt, daß  $TiCl_3$ -Lösungen weniger  
25 luftempfindlich sind als Lösungen anderer Ti(III)-Salze.

Über die Herstellung von Titan(III)-Lösungen bzw. die Regenerierung aus Ti(IV)-Salzlösungen ist bisher nur wenig bekannt geworden. Nach Gmelin 41, (1951), Seite 476 ist  
30 die Elektrolyse heute der gebräuchlichste Weg zur Darstellung von Ti(III)-Lösungen aus Ti(IV)-Salzlösungen. Als Anoden werden solche aus Platin eingesetzt, während die Kathoden aus Gold, Silberamalgam, Blei oder Zink bestehen. Goldelektroden sind teuer und sind, ebenso wie die Elek-

13.01.83

3300865

BASF Aktiengesellschaft

- 2 - 3

O.Z. 0050/35685

troden aus den anderen Metallen gegenüber dem  $\text{TiCl}_4$ - und  $\text{HCl}$ -haltigen Elektrolyten nicht genügend korrosionsfest.

5 Zur Speicherung elektrischer Energie sind Sammler aus Kombinationen von Lösungssystemen aus Titan(IV)-Salzen und Eisen(II)-Salzen bekannt geworden, bei denen u.a. als Elektroden Graphit eingesetzt werden (Kangro et al, Electrochim. Acta, (1962), 7, 435ff). Bei diesen Systemen  
10 handelt es sich jedoch um Systeme die lediglich anorganische Komponenten enthalten. Die Anwendung von Graphit-elektroden für die Reduktion und Regenerierung von  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen, die bei Reduktionsprozessen mit  $\text{TiCl}_3$ -Lösungen anfallen und die häufig organische Verunreinigungen, z.B. Reste organischer Produkte oder Emulgatoren, die den  
15 Reduktionsprozeß mit der wäßrigen  $\text{TiCl}_3$ -Lösung beschleunigen, enthalten, führt zu unbefriedigenden Ergebnissen. Die Stromausbeuten sinken im Vergleich zu nicht kontaminierten Lösungen z.T. um mehr als die Hälfte ab. Außerdem ist oft  
20 in diesen Fällen - auch wenn der Effekt nicht so drastisch ist - die Reproduzierbarkeit von Stromausbeute und Zellenspannung (und damit der Energieausbeute) zu gering. Graphit besitzt normalerweise eine relativ offene Struktur mit vielen Poren. Diese hat, neben dem Vorteil, daß sie dem Graphit eine große Oberfläche verleiht, aber auch den  
25 Nachteil, daß sich dort der Elektroprozeß in einer an  $\text{TiCl}_4$  verarmten Lösung fortsetzt, was zu verstärkten Nebenreaktionen führen kann. Im Falle der Reduktion des  $\text{TiCl}_4$  ist dieses u.a. durch ein Ansteigen der Wasserstoffbildung zu beobachten.

30 Ein weiterer allgemeiner Nachteil bei der kathodischen Reduktion von wäßrigen Lösungen von  $\text{TiCl}_4$  liegt in dem Umstand, daß Titanverluste aus dem Reduktionsraum (dem Katholyten der Elektrolysezelle) unvermeidbar sind. Auch  
35 wenn man statt Diaphragmen oder anderer poröser Trenn-

wände Ionenaustauschermembranen verwendet, können solche Verluste nicht vermieden werden. Neben dem Materialverlust treten noch weitere Effekte auf, die die Wirtschaftlichkeit des angestrebten Verfahrens vermindern, nämlich dadurch, daß Titansalze durch Hydrolyse ausfallen und sich infolgedessen Beläge in der Zelle bilden. Hierdurch wird die Zellenspannung erhöht - schlimmstenfalls kann die Zelle verstopfen, muß demontiert und gereinigt werden. Durch entsprechende Einstellung der Säurekonzentration kann der Gefahr der Hydrolyse zwar begegnet werden, je nach den Konzentrationsverhältnissen wird aber der osmotische Druck zwischen Katholyt und Anolyt so weit verändert, daß starke Verdünnungseffekte in einem der beiden Räume auftreten.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Titan(III)-chlorid-Lösungen durch kathodische Reduktion von Titan(IV)-chlorid-Lösungen in Zellen in denen Anolyt und Katholyt voneinander getrennt sind, diese Nachteile zu beseitigen und ein reproduzierbares und störunanfälliges Herstell- bzw. Regenerierverfahren für  $TiCl_3$ -Lösungen bereitzustellen.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man als Kathoden Graphitelektroden einsetzt, deren Oberfläche mit Boriden, Siliziden, Carbiden, Nitriden und/oder Oxiden des Titans, Wolframs, Zirkoniums, Tantals, Niobs und/oder Hafniums beschichtet sind.

Die Beschichtung der Elektroden erfolgt zweckmäßig mit Hilfe eines thermischen Spritzverfahrens, vorzugsweise des Plasmaspritzverfahrens. Es ist auch denkbar, diese Aktivschichten auf chemischem Wege, z.B. durch Aufbringen einer geeigneten Lösung bzw. Suspension und anschließendes

13.01.83

3300865

BASF Aktiengesellschaft

- 4 - 5

O.Z. 0050/35685

Einbrennen zu erzeugen. Als Materialien für die Kathoden-  
grundkörper können handelsübliche Graphitsorten verwendet  
werden, vorzugsweise Sorten mit geringer Porosität. Es kön-  
nen auch Pyrolysegraphit und ebenso Abmischungen aus  
5 Graphit mit Kunststoffen (z.B. polypropylengefüllter  
Graphit) oder harz imprägnierter Graphit eingesetzt werden.  
Die Form der Graphitkörper ist nicht auf rechteckige  
Platten, der am meisten verwendeten Kathodenform, einge-  
schränkt; es können auch Graphitstäbe oder andere Formen  
0 beschichtet werden.

Bei Plasmaspritzverfahren sollte das Spritzpulver zweck-  
mäßig eine Korngröße von 10 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise  
15 150  $\mu\text{m}$  aufweisen. Für den Beschichtungsvorgang kann eine  
übliche Plasmaspritzanlage verwendet werden, wobei als  
Trägergas Argon, Helium und Stickstoff auch im Gemisch mit  
Wasserstoff eingesetzt werden können. Der Plasmabrenner  
wird mit einer Energie von 20 bis 60 KW, vorzugsweise 28  
bis 45 KW, betrieben. Der Abstand zwischen Plasmaflamme  
20 und dem zu beschichtenden Körper sollte zweckmäßig 5 bis  
14 cm, vorzugsweise 7 bis 10 cm, betragen. Die Plasmaflam-  
me wird von dem zu beschichtenden Körper so lange hin und  
her bewegt, bis die Spritzschicht die gewünschte Dicke  
erreicht hat. Vorteilhaft beträgt die Dicke der plasmage-  
25 spritzten Schicht mindestens 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis  
40  $\mu\text{m}$ , wobei höhere Schichtdicken zwar technisch nicht von  
Nachteil, aber aus wirtschaftlichen Gründen nicht unbe-  
dingt zweckmäßig sind.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Einsatz der Elektroden treten  
bei der Reduktion salzsaurer  $\text{TiCl}_4$ -Lösungen unerwünschte  
Nebenreaktionen, wie sie eingangs geschildert worden sind,  
nicht auf.

35

100000

3300865

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - 6

O.Z. 0050/35685

5 Als Elektrolyt dienen - sowohl als Anolyt als auch als Katholyt - Lösungen mit einem Gehalt an freier HCl von 0,5 bis 37 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.%. Zu Beginn der Elektrolyse kann der  $TiCl_4$ -Gehalt des Katholyten von 0,5 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.%, betragen.

Als Anoden können ebenfalls Graphitelektroden eingesetzt werden.

10 Gemäß einem weiteren Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der Anolyt ebenfalls  $TiCl_4$ , wodurch die Materialausbeuten an  $TiCl_3$  im Kathodenraum erhöht werden. Bevorzugt wird ein Verhältnis der Molaritäten an  $TiCl_4$  im Anolyten und Katholyten von 1:1,7 bis 1,7:1. Der Anolyt  
15 kann mehrfach wiederverwendet werden, wobei lediglich das während der Elektrolyse an der Anode entwickelte Chlor durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe von gasförmigem Chlorwasserstoff oder wäßriger Salzsäure ergänzt werden muß.

20 Die Temperatur im Elektrolyten kann bei 10 bis 70°C, vorzugsweise bei 40 bis 60°C liegen. Die Stromdichte beträgt 0,1 bis 25 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 5 bis 15 A/dm<sup>2</sup>.

25 Die Elektrolyse wird in Zellen durchgeführt, in denen Katholyt- und Anolyträume voneinander durch ein Diaphragma oder vorzugsweise durch eine Membran voneinander getrennt sind, z.B. Platten und Rahmenzellen, wobei diese auch mit mehreren monopolar oder bipolar geschalteten Elektroden, wie  
30 z.B. bei Filterpressenzellen, ausgerüstet sein können. Als Membranen dienen bekannte Kationenaustauschermembranen wie sie z.B. auch bei der Chloralkali-Elektrolyse eingesetzt werden, z.B. sulfonsäuregruppenhaltige Perfluor-ethylencopolymere.

35

13.01.83

3300865

BASF Aktiengesellschaft

- 6 -

O.Z. 0050/35685

Der Umsatz im Katholyten bemißt sich nach den jeweiligen Erfordernissen der Verwendung der  $TiCl_3$ -Lösungen. Es ist möglich, den Umsatz auf 99 % zu treiben, ohne extreme Einbußen an Stromausbeute in Kauf nehmen zu müssen; bei 5 der Herstellung von  $TiCl_3$ -Lösungen für präparative Zwecke (1-2 molar) werden beispielsweise bei Stromdichten von 5 A/dm<sup>2</sup> Stromausbeuten von 60 %, Umsätze zwischen 95 % und 99 % erreicht. Ist es dagegen nötig, bei optimaler Raumzeitausbeute möglichst hohe Stromausbeuten - z.B. 10 90 % - zu erreichen, können immerhin noch Umsätze von 80 % erzielt werden.

Das Verfahren gestattet in besonders vorteilhafter Weise, Anoden- und Kathodenprozeß aufeinander abzustimmen. Die 15 Mengenverhältnisse sind in weiten Grenzen variabel. Die erfindungsgemäß hergestellten Kathoden sind unempfindlich gegen Wasserstoff (Ti-haltige Kathoden neigen normalerweise bekanntlich zum Verspröden).

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Besonders vorteilhaft ist eine Arbeitsweise in der die Kathodenreaktion diskontinuierlich, die Anodenreaktion kontinuierlich betrieben wird. Diese Arbeitsweise bietet sich besonders dann an, wenn hohe 20 Umsätze (>90 %) im Kathodenteil nötig sind. 25

Ein sofortiges Verwenden der  $TiCl_3$ -Lösungen ist nicht notwendig. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten  $TiCl_3$ -Lösungen für präparative Zwecke sind 30 lagerstabil, es hat sich sogar gezeigt, daß die Lösungen weitgehend unempfindlich sind gegenüber Luftsauerstoff.



Beispiel 1

A) Für die elektrolytische Reduktion wird eine Platten-  
-Rahmenzelle verwendet, deren Kathode und Anode eine  
Fläche von jeweils  $1 \text{ dm}^2$  aufweisen. Anoden- und  
Kathodenraum sind durch eine Membrane aus einem Per-  
fluorethylen- $[\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}))]$ -Copoly-  
meren (Dicke  $0,1 \text{ mm}$ , Äquivalenzgewicht  $1200$ ) vonein-  
ander getrennt. Die Anodenplatte besteht aus Graphit  
während die Oberfläche der Kathodenplatte zusätzlich  
mit Titancarbid beschichtet ist (Schichtdicke  $15$  bis  
 $20 \mu\text{m}$ ). Die Beschichtung wird wie folgt hergestellt:

Auf einen mit  $2 \text{ bar}$  sandgestrahlten Elektrodengrund-  
körper aus Graphit mit einer Oberfläche von ca.  $1 \text{ dm}^2$   
wird mit Hilfe eines Plasmabrenners  $\text{TiC}$ -Pulver mit  
einer Korngröße von  $5$  bis  $45 \mu\text{m}$  und einer Spritzener-  
gie von  $40 \text{ KW}$  aufgebracht. Als Plasmaträgergas und  
Plasmapulvergas wird Argon im Mengenverhältnis  $2:1$   
verwendet. Der Spritzabstand beträgt  $90 \text{ mm}$ ; der  
Elektrodengrundkörper wird während der Beschichtung  
nicht gekühlt.

Anolyt und Katholyt werden durch zwei Magnetkreisel-  
pumpen umgepumpt. Der Anolyt- und Katholytkreislauf  
bestehen aus je einem 2-l-Vierhalskolben mit Innen-  
thermometer und aufgesetztem Rückflußkühler; einem  
Glaswärmetauscher zum Thermostatisieren der Elek-  
trolytflüssigkeit, auf den der Vierhalskolben über  
einen Bodenschliff aufgesetzt ist; einem Rotameter;  
der Pumpe und dem jeweiligen Zellenraum.

Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung aus  $500 \text{ g}$   
Salsäure ( $37 \text{ Gew.}\%$ ),  $1500 \text{ g H}_2\text{O}$  und  $1400 \text{ g TiCl}_4$   
( $7,37 \text{ Mol}$ ). Aus dieser Mischung werden  $1550 \text{ g}$  mit  $1 \text{ l}$

13.01.83

3300865

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/35665

HCl (37 Gew.%) versetzt und als Anolyt verwendet, 1538 g werden mit 250 g H<sub>2</sub>O versetzt und als Katholyt eingesetzt. Das Molverhältnis TiCl<sub>4</sub> im Anolyten zu TiCl<sub>4</sub> im Katholyten beträgt 1:1,5 Mol/kg Elektrolyt.

5

Bei einer Stromstärke von 5 A und einer Elektrolysetemperatur von 29°C wird 22 h lang elektrolysiert. Umsatz: 98 %, Stromausbeute: 82 %, Austrag: 1857 g einer violetten Flüssigkeit, Gehalt: 1,7 Mol/kg TiCl<sub>3</sub>, Materialausbeute: 94 %.

10

B) Als Katholyt wird eine Lösung eingesetzt, die durch Verdünnung von 1554 g der in Beispiel A) beschriebenen Mischung mit 250 g Wasser erhalten worden ist.

15

Als Anolyt wird der gebrauchte Anolyt des Beispiels A) wieder eingesetzt. Die Molaritäten von TiCl<sub>4</sub> im Anolyten und Katholyten verhalten sich wie 1:1,35 (bedingt durch den Chlorverlust im Anolyten).

20

Unter den in Beispiel A) genannten Bedingungen werden folgende Ergebnisse erzielt:

Umsatz: 96 %

Stromausbeute: 82 %

25

Austrag: 1899 einer violetten Flüssigkeit mit einem Gehalt von 1,7 Mol/kg TiCl<sub>3</sub>

Materialausbeute: 95 %

30

C) Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man anstelle einer mit Titancarbid beschichteten Graphitplatte eine solche einsetzt, die a) mit Titansilicid (TiSi<sub>2</sub>) bzw. b) mit Wolframcarbid beschichtet ist.

35

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren, mit dem einzigen Unterschied, daß dem Katholyten 2 g einer 45 gew.%igen Lösung von Dimethyl-Benzyl-(C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl)-ammoniumchlorid (Emulgator) zugesetzt wird. Nach 22stündiger Versuchsdauer erhält man folgende Ergebnisse:

Umsatz: 96 %  
Stromausbeute: 82 %  
Austrag: 1812 g einer violetten Flüssigkeit mit einem Gehalt von 1,7 Mol/kg TiCl<sub>3</sub>  
Materialausbeute: 92 %.

Vergleichsbeispiel

Bei einer Wiederholung der Beispiele 1 und 2 mit dem einzigen Unterschied, daß anstelle der Titancarbidbeschichteten Graphit-Kathode eine unbeschichtete Graphitplatte eingesetzt wird, erzielt man folgende Ergebnisse:

	a) analog Beispiel 1 (ohne Emulgator)	b) analog Beispiel 2 (mit Emulgator)
Umsatz	90 %	31 %
Stromausbeute	78 %	24 %
Gehalt TiCl <sub>3</sub>	1,65 Mol/kg	0,55 Mol/kg
Materialausbeute	90 %	30 %

Beispiel 3

In einer wie in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wird eine Kathode eingesetzt, die anstelle mit Titancarbid mit Titanborid beschichtet ist. Die Beschichtung wird wie folgt hergestellt:

13.01.83

3300865

BASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z. 0050/35685

- 5 Auf einen mit 2 bar sandgestrahlten Elektrodengrundkörper aus Graphit mit einer Oberfläche von ca. 1 dm<sup>2</sup> wird mit Hilfe eines Plasmabrenners TiB<sub>2</sub>-Pulver mit einer Korngröße von 16 bis 90 µm und einer Spritzenergie von 40 KW aufgebracht. Als Plasmaträgergas und Plasmapulvergas wird Argon im Mengenverhältnis 2:1 verwendet. Der Spritzabstand beträgt 90 mm; der Elektrodengrundkörper wird während der Beschichtung nicht gekühlt.
- 10 In dieser Zelle wird unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen eine TiCl<sub>4</sub>-Lösung wieder regeneriert, die bei der Reduktion einer aromatischen Azoxyverbindung anfällt. Die für die Reduktion eingesetzte TiCl<sub>3</sub>-Lösung enthält pro kg 1,67 Mol TiCl<sub>3</sub> sowie 1,8 g einer 80 gew.-%igen
- 15 Lösung von Dimethyl-(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl)-benzyl-ammoniumchlorid als Emulgator. Nach beendeter Reduktion wird das Reaktionsprodukt abgetrennt und die TiCl<sub>4</sub>-haltige Lösung ohne weitere Reinigung der Elektrolysezelle zugeführt. Lediglich die bei der Umsetzung verlorengegangenen Titansalzmen-
- 20 gen werden durch Zugabe der in Beispiel 1 beschriebenen Katholytlösung ergänzt. Dem Anolyten wird von Zeit zu Zeit konzentrierte Salzsäure zugesetzt, um die Chlorverluste auszugleichen. Die Molverhältnisse TiCl<sub>4</sub> im Anolyten [Mol/kg] und im Katholyten [Mol/kg] schwanken im Bereich
- 25 1:1,6 bis 1:1.

Es werden folgende Ergebnisse erzielt:

Umsatz:	99,4 %
30 Stromausbeute:	62 %
Durchschnittl. TiCl <sub>3</sub> -Gehalt:	1,67 Mol/kg
Materialausbeute:	94 %

- 35 Diese Werte sind auch nach mehr als 40 Versuchen unverändert.

Beispiel 4

Auf einen sandgestrahlten Graphitstab wird mit Hilfe eines  
Plasmapulverbrenners ein Gemisch aus 95 Gew.%  $\text{HfO}_3$  und 5 Gew.%  
5  $\text{ZrO}_2$  mit einer Korngröße von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  bei einer Spritz-  
energie von 66 kW aufgebracht. Als Plasmaträgergas und  
Plasmapulvergas wird jeweils Argon im Mengenverhältnis 2:1  
eingesetzt. Der Spritzabstand beträgt 80 mm, der Graphit-  
grundkörper wird nicht gekühlt. Die Dicke der  $\text{HfO}_3/\text{ZrO}_2$ -  
10 -Schicht beträgt 80  $\mu\text{m}$ , die Elektrodenoberfläche 0,42  $\text{dm}^2$ .

Diese Elektrode wird in einer gläsernen zylindrischen  
Zelle mit einem Fassungsvermögen von 1 l als Kathode  
eingesetzt. Kathoden- und Anodenraum sind durch ein zylind-  
15 risches Tondiaphragma voneinander getrennt. Als Anode  
wird eine zylindrische Graphitplatte eingesetzt. Anolyt  
(200 g) und Katholyt (800 g) haben jeweils die folgende  
Zusammensetzung: 41,6 Gew.%  $\text{TiCl}_4$ , 5,4 Gew.%  $\text{HCl}$  und  
53 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ .

20 Bei einer Stromdichte von 5  $\text{A}/\text{dm}^2$  wird solange elektroly-  
siert, bis der Gehalt an  $\text{TiCl}_3$  im Katholyten bei  
0,24 Mol/kg liegt. Das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn  
der Katholyt zusätzlich 1 g Dimethyl-Benzyl- $\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{15}$ -Alkyl-  
25 -Ammoniumchlorid enthält.

Beispiel 5

Wie in Beispiel 4 beschrieben, wird ein Graphitstab mit  
30  $\text{ZrN}$  in einer Schichtdicke von 120  $\mu\text{m}$  beschichtet. Die  
Korngröße des  $\text{ZrN}$  beträgt 5 bis 36  $\mu\text{m}$ , die Spritzenergie  
beträgt 29 kW. Als Plasmaträgergas wird ein Gemisch von  
Stickstoff und Argon, als Plasmapulvergas Argon verwendet.  
Das Mengen(volumen)-Verhältnis  $\text{N}_2$ -Plasmaträgergas:Ar-  
35 -Plasmaträgergas:Ar-Plasmapulvergas beträgt 8:1:2, der

130183

3300865

BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

O.Z. 0050/35685

Spritzabstand 90 mm. Der Graphitgrundkörper wird nicht gekühlt.

- Diese Elektrode wird in der in Beispiel 4 beschriebenen
5. Zelle als Kathode eingesetzt. Es wird bei einer Stromdichte von  $10 \text{ A/dm}^2$  bis zu einem Gehalt an  $\text{TiCl}_3$  im Katholyten von 0,44 Mol/kg (bestimmt durch Redoxtitration) elektrolysiert.
- 10 Setzt man dem Katholyten 1 g Dimethyl-Benzyl- $\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{15}$ -Alkyl-Ammoniumchlorid zu, erzielt man unter denselben Bedingungen eine  $\text{TiCl}_3$ -Konzentration von 0,45 Mol/kg.

15

20

25

30

35